

⑧ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 40 27 655 C 1**

⑥ Int. Cl. 5:

C 25 B 1/04

C 25 B 9/00

C 25 B 11/06

C 25 B 11/12

H 01 M 8/08

H 01 M 8/06

DE 40 27 655 C 1

⑪ Aktenzeichen: P 40 27 655.4-45
⑫ Anmeldetag: 31. 8. 90
⑬ Offenlegungstag: —
⑭ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 31. 10. 91

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑬ Patentinhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., 8000 München, DE

⑭ Erfinder:

Ahn, Jochen, 7800 Freiburg, DE; Ledjeff, Konstantin, 7812 Bad Krozingen, DE

⑮ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

US 45 29 670
US 41 75 165
US 37 79 811
US 32 97 484

»Hydrogen/Oxygen SPER electrochemical devices for Zero-G applications«, Proceedings of the European Space Power Conference, Madrid, Spanien, 2.-6. Oktober 1989;

⑯ Verfahren zur Energiespeicherung und Energiewandlung

⑰ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Energiespeicherung/Energiewandlung mit einem H₂/O₂/H₂O-System, durch Wechseln der Betriebsart Elektrolyse/Brennstoffreaktion, wobei eine Zelle verwendet wird, die aus einem Anodenraum, Kathodenraum und einer Ionenaustauschermembran als Elektrolyt besteht. Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß ein Verfahren vorgeschlagen wird, wobei als Elektroden im Anodenraum bifunktionelle Oxidationselektroden verwendet werden, so daß im Elektrolysefall die Sauerstoffentwicklung und im Brennstoffzellenfall die Wasserstoffoxidation abläuft und daß im Kathodenraum eine bifunktionelle Reduktionselektrode verwendet wird, so daß im Elektrolysefall die Wasserstoffentwicklung und im Brennstoffzellenfall die Sauerstoffreduktion abläuft.

DE 40 27 655 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Energiespeicherung und -Wandlung mittels einer Zelle bestehend aus einem Anodenraum, einem Kathodenraum und einer Ionenaustauschermembran als Elektrolyt.

Zellen dieser Art sind bekannt. So beschreibt u. a. die US 41 75 165 eine derartige Zelle mit einer speziellen Ionenaustauschermembran als Elektrolyt. Weitere Zellen sind beschrieben in US 37 79 811, US 32 97 484 und in US 45 29 670. Alle diese Zellen bestehen aus einem Anodenraum, einem Kathodenraum sowie einer Ionenaustauschermembran als Elektrolyt in den verschiedensten Ausgestaltungen.

Derartige Zellen werden hauptsächlich als Brennstoffzellen verwendet. Dieses sind galvanische Zellen, die kontinuierlich die chemische Energieänderung einer Brennstoffoxidationsreaktion in elektrische Energie umwandeln. Bei der "heißen" Verbrennung im Ofen läuft der Elektronenübergang vom Brennstoffmolekül (meist Wasserstoff) als Donator zum Oxidatormolekül (meist Sauerstoff) als Akzeptor irreversibel im Kurzschluß des direkten Kontaktes der Reaktionspartner unter Wärmeentwicklung. Bei der "kalten" Verbrennung in der Brennstoffzelle dagegen verläuft er weitergehend reversibel an zwei getrennten Orten: an der negativen Elektrode (Anode) streifen die Brennstoffmoleküle unter Bildung von positiven Brennstoffionen im umgebenden Elektrolyten Elektronen ab, an der (positiven) Kathode bilden die Oxidatormoleküle unter Aufnahme von Elektronen negative Oxidatorionen im Elektrolyten. Schließt man nun Anode und Kathode über einen elektrischen Verbraucher, so läuft die Oxidationsreaktion in dem Maße ab, wie Strom vom Verbraucher angefordert wird. Der größte Teil der Reaktionswärme wird dabei bei der kalten Verbrennung in der Brennstoffzelle als hochwertige elektrische Energie im Verbraucher verfügbar. Brennstoff und Oxidatorionen wandern im Elektrolyten und vereinigen sich dort unter Schließung des Stromkreises zum Reaktionsprodukt (im Falle von Wasserstoff/Sauerstoff zu Wasser).

Wie bereits ausgeführt, verlaufen die Verfahrensschritte im Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzellenaggregat reversibel, so daß sie umgekehrt werden können. In diesem Fall wird dann aus dem Brennstoffzellenaggregat ein Elektrolyseur, der die Elektrolysegase Wasserstoff und Sauerstoff gegen einen gewissen Überdruck in Freiheit setzt.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, eine derartige Zelle zur gleichzeitigen Energiewandlung und Energiespeicherung einzusetzen, zumal die Speicherung elektrische Energie über längere Zeiträume, z. B. ein Jahr, wie es zur Nutzung von Sonnenenergie notwendig ist, bei Verwendung von Sekundärelementen sehr teuer ist und wegen der, bei den langen Zeiträumen großen Selbstentladung, mit einem schlechten Wirkungsgrad verbunden ist.

Die in der Literatur (z. B. Hydrogen/Oxygen SPE^R electrochemical devices for Zero-G applications, Proceedings of the European Space Power Conference; Madrid, Spanien, 2.-6. Oktober 1989), bisher beschriebenen Ansätze zur Entwicklung einer solchen Brennstoffzelle, die gleichzeitig zur Energiewandlung und Energiespeicherung benutzt wird, geht dabei immer von einer bifunktionellen Sauerstoffelektrode und einer bifunktionellen Wasserstoffelektrode aus. D. h. an einer Elektrode läuft im Elektrolysefall die Sauerstoffentwicklung und im Brennstoffzellenfall die Sauerstoffre-

duktion. An der anderen Elektrode im Elektrolysefall die Wasserstoffentwicklung und im Brennstoffzellenfall die Wasserstoffoxidation ab.

Diese Anordnung zeigt aber für die Realisierung einer solchen Zelle mit einer Kationenaustauschermembran als Elektrolyt zwei prinzipielle Schwierigkeiten. Aufgrund der Katalysatorauswahl für die Sauerstoffelektrode, muß ein Wirkungsgradverlust hingenommen werden, da das zur Sauerstoffreduktion notwendige Platin bei der Sauerstoffentwicklung nicht den besten Elektrokatalysator darstellt und somit den Elektrolyse-Wirkungsgrad verschlechtert. Zum Ablauf der Sauerstoffreduktion in Brennstoffzellen mit Kationenaustauschermembranen, ist zudem zum Abtransport des Reaktions- und Transferwassers eine hydrophobe Schicht, z. B. in Form eines hydrophobierten Graphitpapiers am Elektrokatalysator notwendig. Bei der Elektrolyse wird dieses hydrophobierte Graphitpapier aufgrund des hohen anodischen Potentials der Sauerstoffentwicklung jedoch durch anodische Oxidation aufgelöst.

Es stellt sich daher das Problem, ein Verfahren zur Energiewandlung und zur Energiespeicherung, mit einem $H_2/O_2/H_2O$ -System, mittels einer Zelle mit einer Ionenaustauschermembran als Elektrolyt anzugeben, das sowohl bei der Speicherung elektrischer Energie über längere Zeit (z. B. ein Jahr) oder über kürzere Zeiträume einen hohen Wirkungsgrad aufweist und das gleichzeitig eine Energiewandlung ermöglicht.

Das Problem wird dadurch gelöst, daß ein Verfahren vorgeschlagen wird, das mit einer Brennstoffzelle, mit einer Ionenaustauschermembran als Elektrolyt durchgeführt wird, wobei als Elektroden im Anodenraum eine bifunktionelle Oxidationselektrode verwendet wird, so daß im Elektrolysefall die Sauerstoffentwicklung und im Brennstoffzellenfall die Wasserstoffoxidation abläuft und daß im Kathodenraum eine bifunktionelle Reduktionselektrode verwendet wird, so daß im Elektrolysefall die Wasserstoffentwicklung und im Brennstoffzellenfall die Sauerstoffreduktion abläuft.

Im Gegensatz zum Stand der Technik, läuft demnach an einer Elektrode, z. B. im Elektrolysefall, nicht die Sauerstoffentwicklung und im Brennstoffzellenfall die Sauerstoffreduktion ab sondern beim Wechsel der Betriebsart zwischen Elektrolyse und Brennstoffreaktion wird im Anodenraum und Kathodenraum jeweils die Art des Gases zwischen Sauerstoff und Wasserstoff gewechselt, d. h. an einer Elektrode läuft im Elektrolysefall die Sauerstoffentwicklung und im Brennstoffzellenfall die Wasserstoffoxidation, an der anderen Elektrode im Elektrolysefall die Wasserstoffentwicklung und im Brennstoffzellenfall die Sauerstoffreduktion ab. Erfindungsgemäß verwendet deshalb das anmeldungsgemäße Verfahren derartige bifunktionelle Oxidations- und Reduktions-elektroden. Durch die Verwendung solcher bifunktio-nellen Elektroden läßt sich aufgrund der Möglichkeit, eine für beide Reaktionen einer bifunktionellen Elektrode geeigneter Katalysator auswählen zu können, ein besserer Speicherwirkungsgrad erreichen. So läßt sich für die Oxidationselektrode mit z. B. Rhodium- oder Iridiumoxid ein zur Sauerstoffentwicklung wesentlich besserer Katalysator als es Platin ist benutzen. Zur Wasserstoffoxidation ist dagegen keine Verschlechterung von Rhodium- oder Iridiumoxyd als Elektrokatalysator gegenüber Platin zu verzeichnen. Zusätzlich wird bei diesen bifunktionellen Elektroden das bei der Sauerstoffreduktion benötigte hydrophobierte Graphitpapier nicht durch anodische Oxidation zerstört. Damit lassen sich mit der Verwendung solcher bifunktionellen Oxida-

tions- und Reduktionselektroden die beiden größten Schwierigkeiten bei dem Bau einer elektrochemischen Zelle mit Kationenaustauschermembran als Elektrolyt und möglicher wechselnder Benutzung als Wasserelektrolyseur und $H_2/O_2/H_2O$ -Brennstoffzelle umgehen.

Vorteilhafterweise wird nun eine derartige Zelle, die mit den eingangs beschriebenen bifunktionellen Oxidations- bzw. Reduktionselektroden versehen ist, so betrieben, daß im Elektrolysebetrieb Wasser durch den Anodenraum geführt wird und der dadurch entstehende Sauerstoff und Wasserstoff in entsprechenden Speichern gespeichert wird und daran die Zelle bei Bedarf im Anschluß als Brennstoffzelle betrieben wird und der Wasserstoff und Sauerstoff dazu einem Speicher entnommen wird, wobei dann der Wasserstoff durch den Anodenraum und der Sauerstoff durch den Kathodenraum geführt wird. Die jeweiligen Elektrolyse- bzw. Brennstoffzyklen können beliebig oft wiederholt werden. Die Dauer der Zyklen richtet sich dabei nach den jeweiligen Anforderungen und der Auslegung der Zelle. Im Bereich der Nutzung regenerierbarer Energie ist es durchaus möglich, daß eine Speicherung bis zu einem Jahr vorgenommen wird und dann erst der Brennstoffzellenzyklus beginnt. Andererseits sind genauso auch Zyklen in der Größenordnung von Minuten bis zu Stunden für die entsprechenden Anforderungen durchführbar.

Erfindungsgemäß ist es genauso möglich, daß der Wasserstoff bzw. Sauerstoff nicht in einem ersten Verfahrensschritt zuerst durch eine Elektrolyse erzeugt wird sondern, daß der Wasserstoff und Sauerstoff einem externen Gas speicher, z. B. natürlichen Gasvorkommen, entnommen wird. Der Wasserstoff/Sauerstoff wird dann der Zelle zugeführt und die Zelle wird im Anschluß daran als Brennstoffzelle betrieben, d. h. Wasserstoff wird durch den Anodenraum und Sauerstoff durch den Kathodenraum geführt. Im Anschluß daran wird die Zelle als Elektrolyseur betrieben, wobei wiederum wie bereits oben ausgeführt, Wasserstoff durch den Anodenraum, geführt wird und der entstehende Sauerstoff und Wasserstoff gespeichert wird. Im Anschluß daran können sich dann wieder die Brennstoffzellen- sowie Elektrolysezyklen anschließen.

Vorteilhafterweise wird während des Elektrolysezyklus das destillierte Wasser von einem Wasserbehälter aus im Kreislauf durch den Anodenraum geführt. Wobei vorgesehen ist, daß im Bedarfsfall Wasser von einer externen Quelle in den Wasserbehälter geführt werden kann, was dann der Fall sein wird, wenn Wasserverluste durch Verdampfung auftreten.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung ist vorgesehen, daß während des Elektrolysezyklus der im Anodenraum entstehende Sauerstoff, der vom im Kreislauf zirkulierenden Wasser mitgeschleppt wird, in einem nachgeschalteten Gasabscheider vom Wasser getrennt wird und dann anschließend der Sauerstoff dem Sauerstoffspeicher zugeführt wird.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung wird der Sauerstoff über einen dem Sauerstoffspeicher vorgeschalteten Gastrockner geführt. Dadurch wird sichergestellt, daß der Sauerstoffspeicher nur getrocknetes Gas enthält, das sofort wieder in den nächsten Zyklus zugeführt werden kann.

Weiterhin wird erfindungsgemäß das Transferwasser, d. h. Wasser, das von den entstandenen Protonen während des Elektrolysezyklus durch die Ionenaustauschermembran mitgeschleppt wurde, durch einen der Zelle nachgeschalteten Wasserabscheider aus dem System

entfernt. Der entstandene Wasserstoff wird dann in einen Wasserstoffspeicher geleitet. Auch im Fall des Wasserstoffs sieht eine vorteilhafte Ausgestaltung vor, daß der Wasserstoff über einen im Gastrockner vorgeschalteten Gastrockner im Wasserstoffspeicher zugeführt wird.

Erfundungsgemäß werden die Betriebsgase während des Brennstoffzellenzyklus im Kreislauf durch die entsprechenden Kathoden- bzw. Anodenräume geführt. 10 Danach wird Sauerstoff im Kreislauf vom Sauerstoffspeicher aus durch den Kathodenraum und Wasserstoff vom Wasserstoffspeicher aus im Kreislauf durch den Anodenraum geführt. In einer vorteilhaften Ausgestaltung wird der Sauerstoff bzw. der Wasserstoff vor Einleitung in die Zelle durch einen Befeuchter/Kondensator geleitet.

Erfundungsgemäß wird weiterhin beim Wechsel der Betriebsart, d. h. zwischen den einzelnen Elektrolyse- bzw. Brennstoffzellenzyklen eine Spülung der Zelle mit einem Inertgasstrom, z. B. Stickstoff, vorgenommen. Dadurch wird sichergestellt, daß sich keine Restgase aus einem vorangegangenen Zyklus in der Zelle befinden.

Die bei dem erfundungsgemäßen Verfahren verwendete Zelle besitzt, wie gezeigt, speziell ausgebildete bifunktionelle Oxidations- bzw. Reduktionselektroden sowie eine Ionenaustauschermembran als Elektrolyt, eine hydrophobe Struktur, ein Stoffverteilungssystem und Stromkollektoren.

Die bifunktionellen Elektroden sind so ausgestaltet, 30 daß sie aus einer Katalysatorschicht bestehen, die auf die Membran aufgebracht wird und/oder auf einen porösen Träger als stabile Einheit zwischen Stoffverteilungssystem und Membran bzw. hydrophobe Struktur und Membran und/oder auf das Stoffverteilungssystem bzw. die hydrophobe Struktur. Die Katalysatormenge kann dabei zwischen 0,1 und 10 mg/cm² liegen. Als Katalysatoren kommen für beide Seiten Platin, Iridium, Rhodium, Ruthenium, Palladium, Osmium, Rhenium und/oder deren Legierungen und/oder Oxide in Frage. 40 Bevorzugt wird Rhodium und Iridium eingesetzt.

Als hydrophobe Strukturen sind Träger wie Graphit, Kohlegewebe, Metallstrukturen aus Titan, Niob, Tantal oder Zirkonium einsetzbar, die durch Behandlung mit einem perfluorierten Kunststoff hydrophobiert wurden.

Die weiterhin erfundungsgemäß verwendeten Stoffverteilungssysteme sind beispielhaft poröse Sinterkörper aus Titan, Niob, Tantal oder Zirkonium mit einer mittleren Porengröße von 1–200 µm und einer Dicke von 0,5–2 mm. Ebenso verwendbar sind feine Drahtnetze aus Titan, Niob, Tantal, Zirkonium oder Platin.

Die verwendeten Stromkollektoren weisen grobe Strukturen aus Titan, Niob, Tantal oder Zirkonium auf, die die mechanische Stabilität zum Zusammenpressen der Zelle besitzen, den Wasser- und Gastransport zu 55 den stoffverteilenden Strukturen ermöglichen und die Stromabnahme erlauben.

Vorteilhafterweise besitzt die Zelle als Elektrolyt eine Ionenaustauschermembran. Als am besten geeignet hat sich hierbei ein Kationenaustauschermembran erwiesen.

Eine derartige Zelle wird nun erfundungsgemäß so betrieben, daß an einer Elektrode im Elektrolysefall die Sauerstoffentwicklung und im Brennstoffzellenfall die Wasserstoffoxidation abläuft und an der anderen Elektrode im Elektrolysefall die Wasserstoffentwicklung und im Brennstoffzellenfall die Sauerstoffreduktion abläuft.

Um diese bifunktionellen Oxidations- bzw. Reduktionselektroden mit den entsprechenden Gasen bzw.

H_2O versorgen zu können, ist die Zelle erfindungsge-mäß so konstruiert, daß sowohl der Anodenraum wie auch der Kathodenraum geeignete Ein- und Auslässe aufweist. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Ein- bzw. Auslässe mit Regeleinrichtungen wie z. B. Mehrweg-hähnen verbunden sind. Damit läßt sich sicherstellen, daß bei einer entsprechenden Gasführung für die Zu- und Ableitung zum Wasserreservoir und den Gasspei-chern durch einfaches Umstellen eines derartigen Mehrweghahns der Gaswechsel vollzogen werden kann.

Im Falle des Elektrolysebetriebes, wird nun auf der Anodenseite, die an den Pluspol einer geeigneten Gleichspannung angelegt ist, destilliertes Wasser im Kreislauf durch den Anodenraum geführt, welches dann nach $H_2O \rightarrow 1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^-$ den entstehenden Sauerstoff mitnimmt. Auf der Kathodenseite, die an den Minuspol dieser Gleichspannung angelegt ist, werden die durch die Membran geleiteten Protonen nach $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ zu Wasserstoff reduziert. Das von den Protonen durch die Membran mitgeschleppte Transferwasser, welches ebenfalls auf der Kathodenseite aus-tritt, muß vom Wasserstoffgas abgetrennt werden.

Zum Wechsel von der Betriebsweise als Wasserelektrolyseur zur Betriebsweise der H_2/O_2 -Brennstoffzelle, muß wie folgt vorgegangen werden. Nach Trennen der Zelle von der Stromquelle wird die Zelle so betrieben, daß sich auf der Anodenseite Wasserstoff und auf der Kathodenseite Sauerstoff befindet. Auf der Anodenseite entstehen Protonen nach $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$, auf der Kathodenseite entsteht nach $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Wasser. Jedes Gas wird dabei in einem Kreislauf geführt, so daß ein ständiger Gasfluß vorhanden ist. In jedem Kreislauf befindet sich ein Befeuchter/Heizer, der das Gas vor Eintritt in die Zelle auf die erforderliche Temperatur und den erforderlichen Wassergehalt ein-stellt. Auf der Kathodenseite ist nach der Zelle zusätz-lich ein Wasserabscheider notwendig, der das dort an-fallende Reaktions- und Transferwasser aufnimmt. Die Anodenseite der Zelle muß nun mit dem Minuspol einer Stromsenke verbunden werden. Bevor die Brennstoff-zelle ihre volle Aktivität hat, muß eine 1-2 Stunden dauernde Aktivierungsphase eingehalten werden, in der nur ein sehr geringer Strom von ca. 1 mA/cm^2 gezogen werden darf. Zum Wechsel von Brennstoffzellenbetrieb auf Elektrolysebetrieb muß nun genau umgekehrt vor-gegangen werden. Eine Aktivierungsphase ist dann nicht mehr notwendig.

Die Erfindung wird anhand von Fig. 1 und 2 sowie anhand von zwei Ausführungsbeispielen näher erläu-tert:

Fig. 1 zeigt die Zelle.

Fig. 2 zeigt das Verfahrensschema zum Betreiben ei-ner derartigen Zelle.

Fig. 1 zeigt die Zelle (1), wie sie beim erfindungsge-mäßen Verfahren verwendet wurde, sie besteht aus ei-ner Kationenaustauschermembran (2), die gleichzeitig als Elektrolyt und Separator dient und an die beidseitig eine Katalysatorschicht (3) möglichst nahe herange-bracht wurde. Auf der Kathodenseite (5) wird direkt auf die Katalysatorschicht eine hydrophobe Struktur (4), z. B. ein hydrophobiertes Graphitpapier, gebracht, das dafür sorgt, daß im Brennstoffzellenfall das auf dieser Seite der Kationenaustauschermembran (2) herau-transportierte Reaktions- und Transferwasser nicht die Katalysatorschicht (3) mit einem Wasserfilm belegt, was einen Transport des Sauerstoffgases zum Katalysator stark erschweren bzw. verhindern würden. Auf beiden

Seiten der Membran (2) folgt ein Stoffverteilungssystem (7), z. B. aus hochporösen Sintermetallfiltern aus Titan bestehend und einer groben Titanstruktur, die als Stromkollektor (8) dient. Ab- und Antransport der Pro- und Edukte erfolgt über jeweils einen Ein- und Auslaß (9, 10) für jeden Elektrodenraum. Die Zelle (1) ist dabei so konstruiert, daß durch Aufeinanderdrücken der Ge-häuseteile (11) die Membran (2) gasdicht zwischen Anoden- (6) und Kathodenraum (5) eingebaut ist. Die in der Fig. 1 skizzierten 2-Wege-Hähne (12) beschreiben in der eingezeichneten Stellung den Elektrolysebetrieb.

Fig. 2 zeigt das Verfahrensschema zum Betreiben ei-ner derartigen Zelle. Dieser Verfahrensablauf wird nä-her erläutert. Anodenraum (6) und Kathodenraum (5) sind an jedem Ein- und Auslaß mit einem 4-Wege-Hahn (13, 14, 15, 16) verbunden. Die als Indices angegebenen Zahlen geben die Position eines solchen Hahnes wieder. Stehen alle 4-Wege-Hähne so, daß Position "0" und "1" verbunden sind, läßt sich durch Anlegen des Pluspols 15 einer Gleichspannung an der Anodenseite (6) und des Minuspols an der Kathodenseite (5) die Zelle (1) als Elektrolysezelle betreiben. Durch den Anodenraum (6) zirkuliert im Kreislauf destilliertes Wasser, welches durch eine Pumpe (17) angetrieben wird. Behälter (18) 20 fungiert dabei als Wasserreservoir und Gasabscheider. Über das Ventil (19) läßt sich mit der Druckpumpe (20) während des Elektrolysebetriebs verbrauchtes Wasser zugeben. Über den Gastrockner (21), das Rückschlag-ventil (22) und das Absperrventil (23) wird der abge-25 schiedene Sauerstoff im O_2 -Tank (24) gespeichert. Der im Kathodenraum (5) entstehende Wasserstoff wird über die Gastrocknung (25) und das Rückschlagventil (26) und Absperrventil (27) in H_2 -Tank (28) geleitet.

Das durch die Membran (2) in den Kathodenraum (5) 30 diffundierte Wasser wird im Wasserabscheider (29) auf-gefangen und läßt sich während des Betriebs durch den Hahn (30) ablassen. Zum Wechsel von Elektrolysebe-trieb zu Brennstoffzellenbetrieb wird die Zelle (1), ohne daß sie über einen äußeren Stromkreis verbunden ist, 35 durch Drehen der 4-Wege-Hähne (13, 14, 15, 16) in die Verbindung von Position "0" und "2" und Öffnen der Ventile (31, 32) mit Stickstoff gespült. Nach Schließen der Ventile (31, 32) werden die Hähne (13, 14, 15, 16) in 40 die Verbindung von Position "0" und "3" gebracht, so daß Sauerstoff im Kreislauf durch den Kathodenraum (5) und Wasserstoff im Kreislauf durch den Anodenraum (6) geschickt wird. Die Gase werden den Gasspeichern (24, 28) über jeweils einen Absperrhahn (33, 34) und ein 45 Druckminderventil (35, 36) in den Gaskreislauf gegeben, der vor der Zelle (1) eine Befeuchter-Kondensator-Ein-heit (37, 38) und hinter der Zelle (1) jeweils eine Gas-pumpe (39, 40) installiert hat. Mit dem Pluspol einer 50 Stromsenke an der Kathodenseite (5) und dem Minus-pol dieser Stromsenke an der Anodenseite (6) wird zur Aktivierung zwei Stunden ein Strom von 1 mA/cm^2 ge-zogen. Danach hat die Brennstoffzelle ihre volle Aktivi-tät. Der umgekehrte Wechsel von Brennstoffzellenbe-trieb zu Elektrolysebetrieb erfolgt in umgekehrter Rei-60 henfolge des oben beschriebenen. Eine Aktivierungs-phase ist nicht notwendig.

Ausführungsbeispiele:

- 1.) Es wird eine Zelle mit einem Aufbau nach Fig. 1 verwendet. Die Zelle hat als Membran eine Kationen-austauschermembran und zwar Nafion R117. Diese Membran ist beidseitig mit je 5 mg/cm^2 Pt beschichtet. Als hydrophobe Struktur wird ein mit Teflon hydropho-

biertes Graphitpapier benutzt. Das Stoffverteilungssystem besteht aus einer 1 mm dicken Sinterscheibe aus Titan mit einer mittleren Porengröße von 50 m. Es wurden 10 Zyklen mit jeweils 30 Minuten Elektrolyse- und 30 Minuten Brennstoffzellenvorgang im Wechsel vermessen. Die Zelle wurde in beiden Fällen galvanostatisch mit 100 mA/cm^2 belastet. Die Arbeitstemperaturen betrugen 80°C , die Gasdrücke im Fall der Brennstoffzellenfunktion 2 bar. Für beide Funktionsarten wurden für die 10 Zyklen eine konstante Spannung gemessen.

10 Zyklen test: Pt/Pt, 80°C , 2 bar Gasdrücke
durchschnittliche Elektrolysespannung: $1,810 \text{ V} \pm 5 \text{ mV}$
durchschnittliche Brennstoffzellenspannung: $15 \text{ 0,905 V} \pm 5 \text{ mV}$

2.) Wie bei Beispiel 1, nur daß die Membran einseitig auf der Kathodenseite mit 5 mg/cm^2 Pt beschichtet ist, und daß auf dem Titansinterkörper der Anodenseite 5 mg/cm^2 Rhodiumoxid aufgesintert wurde.

10 Zyklen test: Rhodiumoxid/Pt, 80°C , 2 bar Gasdrücke
durchschnittliche Elektrolysespannung: $1,685 \text{ V} \pm 5 \text{ mV}$
durchschnittliche Brennstoffzellenspannung: $25 \text{ 0,875 V} \pm 5 \text{ mV}$

Bezugszeichen

1 Zelle	30
2 Kationenaustauschermembran	
3 Katalysatorschicht	
4 Hydrophobe Struktur	
5 Kathodenseite	
6 Anodenseite	35
7 Stoffverteilungssystem	
8 Stromkollektoren	
9, 10 Ein- bzw. Auslässe	
11 Gehäuseteil	
12 Drei-Wege-Hahn	40
13, 14, 15, 16 Vier-Wege-Hahn	
17 Pumpe	
18 Wasserbehälter	
19 Ventil	
20 Druckpumpe	45
21 Gastrockner	
22 Rückschlagventil	
23 Absperrventil	
24 O ₂ Tank	
25 Gastrockner	50
26 Rückschlagventil	
27 Absperrventil	
28 H ₂ Tank	
29 Wasserabscheider	
30 Ablaßhahn	55
31, 32 Ventil	
33, 34 Absperrhahn	
35, 36 Druckminderventil	
37, 38 Befeuchter/Kondensator	
39, 40 Gaspumpe	60

Patentansprüche

1. Verfahren zur Energiespeicherung und Energiewandlung mit einem H₂/O₂/H₂O System, durch Wechseln der Betriebsart Elektrolyse/Brennstoffreaktion, mit einer Zelle, bestehend aus einem Anodenraum, Kathodenraum und einer Ionenaustau-

schermembran als Elektrolyt, dadurch gekennzeichnet, daß im Anodenraum (6) eine bifunktionelle Oxidationselektrode und im Kathodenraum (5) eine bifunktionelle Reduktionselektrode verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- die Zelle (1) als Elektrolyseur betrieben wird, wobei
- im Elektrolysebetrieb Wasser durch den Anodenraum (6) geführt wird und
- der dadurch entstehende Sauerstoff und Wasserstoff gespeichert wird, und
- die Zelle (1) bei Bedarf im Anschluß daran als Brennstoffzelle betrieben wird, wobei
- der Wasserstoff und Sauerstoff einem Speicher (24, 28) entnommen wird
- Wasserstoff durch den Anodenraum (6) und Sauerstoff durch den Kathodenraum (5) geführt wird, und
- die Schritte a bis f beliebig oft aufeinanderfolgend durchgeführt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- Wasserstoff und Sauerstoff einem externen Speicher entnommen wird und der Zelle (1) zugeführt wird und
- die Zelle (1) als Brennstoffzelle betrieben wird und
- Wasserstoff durch den Anodenraum (6) und Sauerstoff durch den Kathodenraum (5) geführt wird und
- die Zelle (1) bei Bedarf im Anschluß daran als Elektrolyseur betrieben wird, wobei Wasser durch den Anodenraum (6) geführt wird, und
- der entstehende Sauerstoff und Wasserstoff gespeichert wird, und
- die Verfahrensschritte b) bis e) beliebig oft nacheinander durchgeführt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß während des Elektrolysezyklus destilliertes Wasser von einem Wasserbehälter (18) aus im Kreislauf durch den Anodenraum (6) geführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im Bedarfsfall Wasser von einer externen Quelle in den Wasserbehälter (18) geführt werden kann.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß während des Elektrolysezyklus der im Anodenraum (6) entstehende Sauerstoff, der von im Kreislauf zirkulierenden Wasser mitgeschleppt wird, in einem nachgeschalteten Gasabscheider (18) vom Wasser getrennt und anschließend dem Sauerstoffspeicher (24) zugeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff über einen dem Sauerstoffspeicher (24) vorgeschalteten Gastrockner (21) geführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß während des Elektrolysezyklus das Wasser, das von den entstandenen Protonen durch die Ionenaustauschermembran (2) in den Kathodenraum (5) mitgeschleppt wird (Transferwasser), einem nachgeschalteten Wasserabscheider (29) zugeführt und der entstandene Wasserstoff in einem Wasserstoffspeicher (28) geleitet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoff über einen dem Wasserstoffspeicher (28) vorgeschalteten Gastrockner (25) geführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß während des Brennstoffzellenzyklus Sauerstoff im Kreislauf vom Sauerstoffspeicher (24) aus durch den Kathodenraum (5) und Wasserstoff vom Wasserstoffspeicher (28) aus im Kreislauf durch den Anodenraum (6) geführt wird. 5

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff bzw. der Wasserstoff vor der Einleitung in die Zelle (1) durch einen Befeuchter/Kondensator (37, 38) geleitet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß beim Wechsel der Betriebsart von Elektrolyse auf Brennstoffzellenanordnung oder umgekehrt eine Spülung in der Zelle (1) mit einem Inertgasstrom vorgenommen wird. 15

13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß bifunktionelle Oxidationselektroden verwendet werden, wobei eine Katalysatorschicht (3) auf einem porösen Träger aufgebracht wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschicht (3) ausgewählt ist aus der Gruppe Platin, Iridium, Rhodium, Ruthenium, Palladium, Osmium, Rhenium und/oder deren Legierungen und/oder deren Oxide. 25

15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Zelle (1) auf der Kathodenseite (5) direkt auf der Katalysatorschicht (3) eine hydrophobe Struktur (4) besitzt.

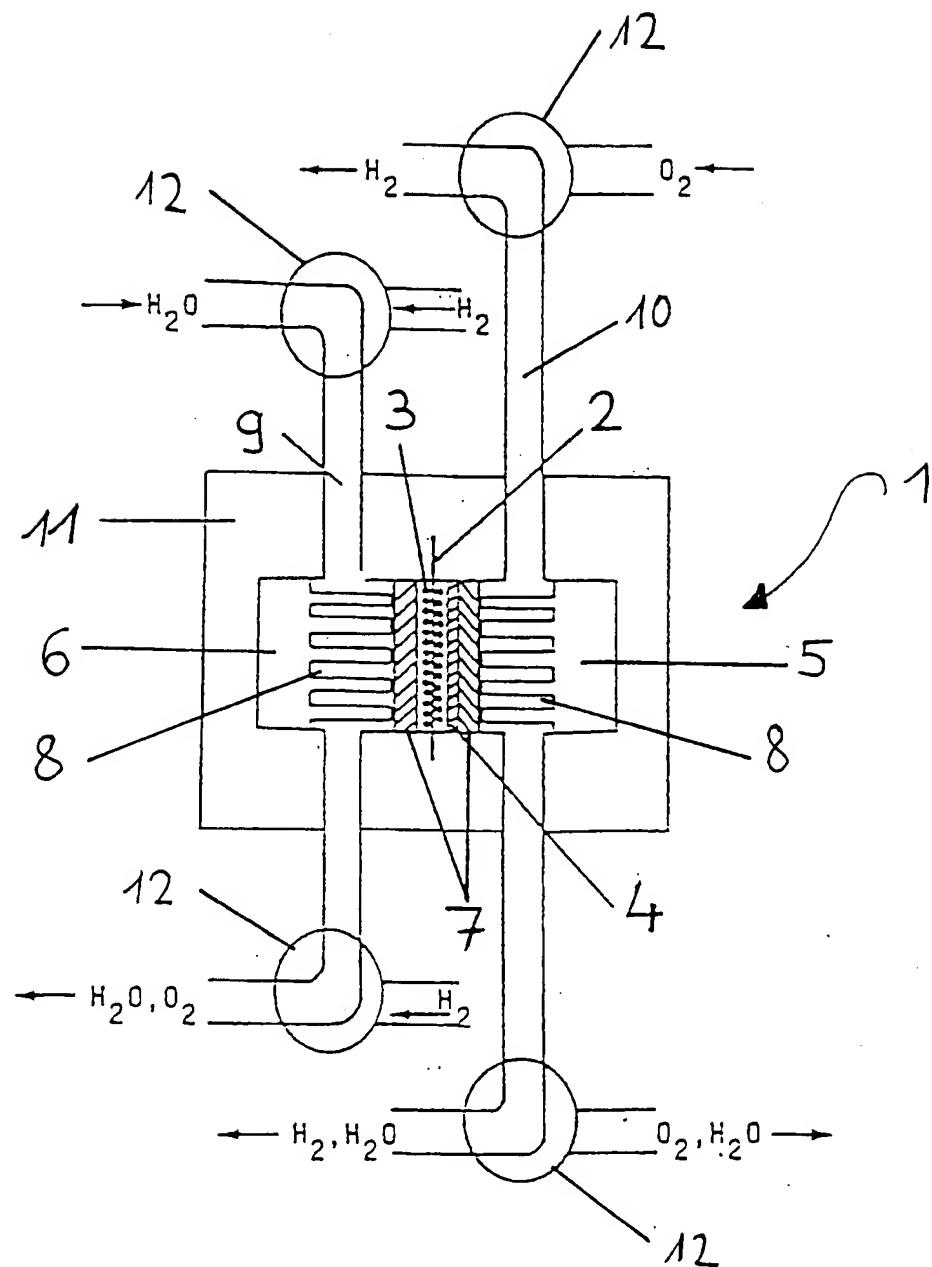
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Struktur (4) ein Graphitpapier ist. 35

17. Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Zelle (1) ein Stoffverteilungssystem (7) wie poröse Sinterkörper aufweist.

18. Verfahren nach Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Zelle (1) Stromkollektoren (8) bekannter Bauart aufweist. 40

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Fig.: 1



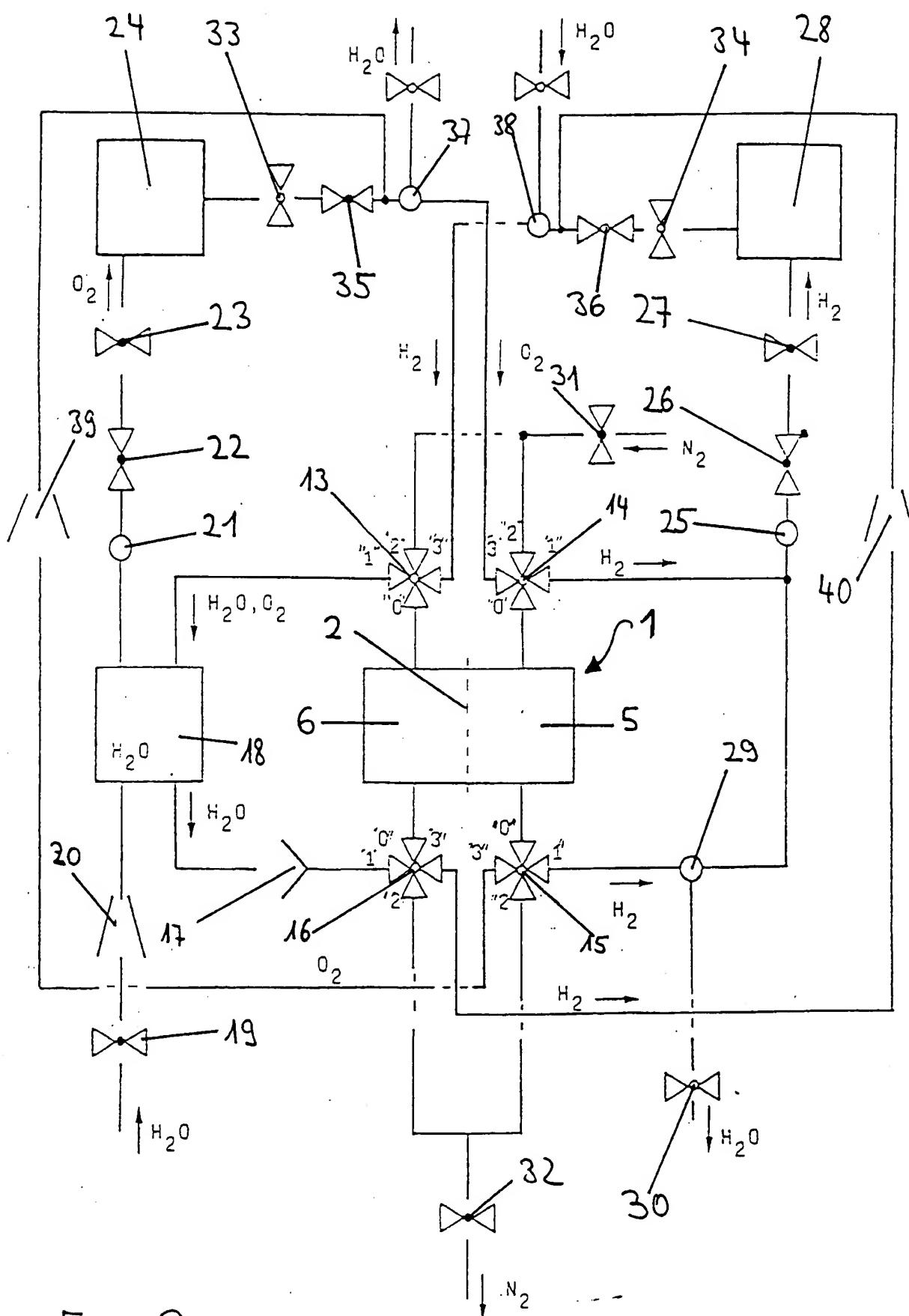


Fig.: 2